

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Seung-ju KIM et al.

Application No.: To Be Assigned

Group Art Unit: To Be Assigned

Filed:

Examiner:

For: NAPHTHALENETETRACARBOXYLIC ACID DIIMIDE DERIVATIVES AND
ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTOCONDUCTIVE MATERIAL HAVING THE SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

Republic of Korea Patent Application No(s). 2003-45323

Filed: July 4, 2003

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By: 

Michael D. Stein
Registration No. 37,240

Date: February 2, 2004

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0045323
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 07월 04일
Date of Application JUL 04, 2003

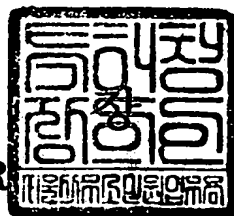
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 07 월 29 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

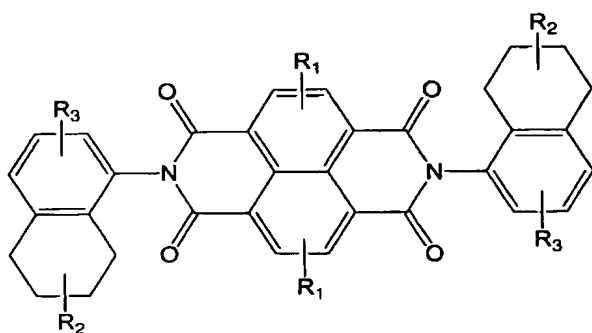
【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.07.04
【발명의 명칭】	나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체 및 이를 포함하는 전자 사진감광체
【발명의 영문명칭】	Naphthalenetetracarboxylic acid diimide derivatives and electrophotographic photoconductive material
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	정홍식
【대리인코드】	9-1998-000543-3
【포괄위임등록번호】	2003-002208-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김승주
【성명의 영문표기】	KIM, SEUNG JU
【주민등록번호】	720810-1675611
【우편번호】	442-726
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 벽적골9단지아파트 912-1106
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	요코다 사부로
【성명의 영문표기】	YOKOTA, SABURO
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 진흥아파트 554동 1202호
【국적】	JP
【발명자】	
【성명의 국문표기】	연경열
【성명의 영문표기】	YON, KYUNG YOL
【주민등록번호】	630324-1042129

【우편번호】 463-050
【주소】 경기도 성남시 분당구 서현동 301 효자촌 삼환 APT 508-1104
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 이환구
【성명의 영문표기】 LEE, HWAN KOO
【주민등록번호】 670923-1056925
【우편번호】 440-040
【주소】 경기도 수원시 장안구 신풍동 147-2
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 김범준
【성명의 영문표기】 KIM, BEOM JUN
【주민등록번호】 700502-1019313
【우편번호】 463-773
【주소】 경기도 성남시 분당구 서현동 시범단지 우성아파트 212-202
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
정홍식 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 11 면 11,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 11 항 461,000 원
【합계】 501,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체 및 이를 포함하는 전자사진감광체가 개시된다. 본 발명에 따른 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체는 다음의 화학식으로 표현되며, 식 중에서 R_1 , R_2 , 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠 원자; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기; 및 탄소수 7 내지 30의 치환 또는 비치환된 아랄킬기;로 구성된 그룹 중에서 선택된 어느 하나이고, 본 발명에 따른 전자사진감광체는 상술한 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체를 전자수송물질로 포함한다. 본 발명에 따르면, 신규한 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체를 전자수송물질로 사용하여 그 전자수송능이 향상된 전자사진감광체를 제공할 수 있는 효과가 있다.



【색인어】

나프탈렌테트라카르복시디이미드, 감광체

【명세서】

【발명의 명칭】

나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체 및 이를 포함하는 전자사진감광체
 {Naphthalenetetracarboxylic acid diimide derivatives and electrophotographic
 photoconductive material}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 새로운 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체 및 이를 포함하는 전자사진감광체에 대한 것이다. 더욱 상세하기로는 특정 치환기를 포함하는 새로운 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체를 전자수송물질로 포함하여 그 전자수송능이 향상된 전자사진감광체에 대한 것이다.
- <2> 전자사진방식의 화상형성장치는 감광성 물질을 전기적으로 대전시키고 정전기적 잠상을 형성하기 위해 화상형성광원에 노출시킨다. 그 다음, 현상 전압을 적용하여 토너가 화상에 현상되도록 하고, 형성된 토너 화상이 종이 등의 기록 매체로 전사되도록 하고, 화상을 형성하여 고정한다. 이러한 전자사진방식은 디지털 또는 아날로그 복사기, 프린터, 팩시밀리와 같은 장치에 폭넓게 이용되고 있다.
- <3> 전자사진방식 화상형성장치의 감광체로 종래 셀레늄 감광체, 비정형 실리콘 감광체 등이 사용되어 왔지만, 최근 유기 감광체(Organic photoconductive material)가 널리 사용되고 있다. 유기 감광체의 종류에는 전하생성물질(Charge generating material, CGM)과 전자수송물질

(Charge transferring material, CTM)이 각각 분리되어 적층된 층에서 구분되는 기능을 하는 다층 감광체 및 전하생성물질과 전하수송물질이 단일 분산층으로 형성된 단층 감광체가 있다. 다층 감광체는 일반적으로 (-)타입의 유기 감광체의 제조에 주로 사용되는 반면, 단층 감광체는 (+)타입의 유기 감광체의 제조에 주로 사용된다.

<4> (+)타입의 단층 유기 감광체는 인체에 유해한 오존이 덜 발생하고 단층이므로 제조 비용이 비교적 저렴하다는 장점이 있다.

<5> (+)타입의 유기 감광체의 감광층은 전자수송물질, 정공수송물질, 바인더 수지 및 전하생성물질을 포함한다. 현재 사용되고 있는 일반적인 전자수송물질의 전자 수송능이 정공수송물질의 정공 수송능보다 일반적으로 100배 이상 작기 때문에 유기 감광체의 성능은 전자수송물질의 전자 수송능에 크게 영향을 받는다. 따라서 (+)타입의 유기 감광체의 감광층에 포함되는 물질 중에서 전자수송물질이 가장 중요하다.

<6> 전자수송물질로 흔히 쓰이는 물질의 예를 들면, 디시아노플로로논, 2-니트로-9-플로로논, 2,7-디니트로-9-플로로논, 2,4,7-트리니트로-9-플로로논, 2,4,5,7-테트라니트로-9-플로로논, 2-니트로벤조티오펜, 2,4,8-트리니트로티옥산트론, 디니트로안트라센, 디니트로아크리딘, 디니트로안트라퀴논, 나프토퀴논, 및 3,5-디메틸-3'5'-디-t-부틸디페노퀴논 등이 있다. 디시아노플로로논 및 디페노퀴논 구조의 화합물은 전자수송능력이 부족하기 때문에 이 화합물들을 전자수송물질로 사용하여 유기 감광체를 제작하면 장시간 사용시에 대전전위가 감소하고 노광전위가 증가하는 등의 문제점이 있다.

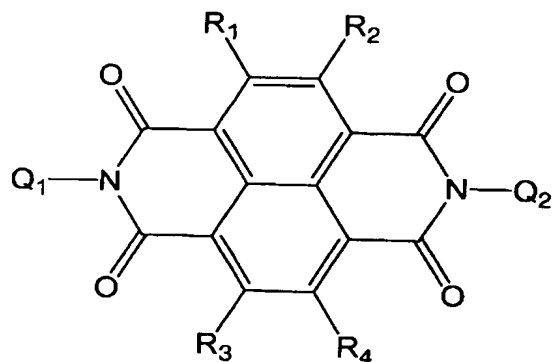
<7> 나프탈렌테트라카르복시디이미드 구조를 갖는 전자수송물질의 전자수송능은 나프토퀴논 구조보다 전자수송능이 뛰어난 것으로 알려져 있다. 나프탈렌테트라카르복시디이미드 구조를

갖는 전자수송물질의 전자수송능은 유기 용매에 대한 전자수송물질의 용해도와 고분자 바인더 수지와 전자수송물질과의 상용성에 의해 크게 영향을 받는다.

<8> 미국특허 제4442193호는 감광성 물질과 1,4,5,8-나프탈렌비스디카르복시디이미드 유도체 화합물을 함유하는 감광체 조성물을 개시하고 있다.

<9> 미국특허 제5468583호는 전도층, 전하생성층 및 다음의 화학식을 갖는 고리 비스디카르복시이미드계 화합물을 적어도 하나 이상 포함하는 전자수송물질이 분산된 고분자 바인더층을 포함하는 감광체를 개시하고 있다.

<10> 【화학식 1】



<11> 상기 Q₁ 및 Q₂는 각각 가지-사슬알킬기, 비치환 직선사슬 알킬기, 비치환 고리 알킬기, 알킬-치환 고리 알킬기, 비치환 직선-사슬 불포화 알킬기, 아릴기, C₂ 내지 C₂₀의 알킬기, 알콕시기 또는 수소원자이고, 단, Q₁ 및 Q₂는 동시에 수소원자는 아니며, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 수소원자, C₂ 내지 C₂₄의 알킬기, C₂ 내지 C₄의 알콕시기, 또는 할로젠 원자이다.

<12> 동특허에 개시된 전자수송물질은 모두 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체 화합물을 전자수송물질로 포함하고 있다. 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체는 전자수송물질로서 그 전자수송능이 기대되는 화합물이지만, 현재 공지된 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체는 유기 용매에 대한 용해도 및 사용되는 바인더 수지와 상용성이 충분히 만족스럽지



못하다. 또한 감광층 및 전자수송층에서 결정을 형성하여 침전되기 쉽기 때문에 감광체의 전자 사진적 특성을 저해하는 문제점이 있었다.

<13> 한편, 바인더 수지와와의 상용성이 유지될 수 있을 정도의 농도로 나프탈렌테트라카르복시 디이미드 유도체 화합물을 사용할 경우에는 감광체의 감광성이 저해되는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

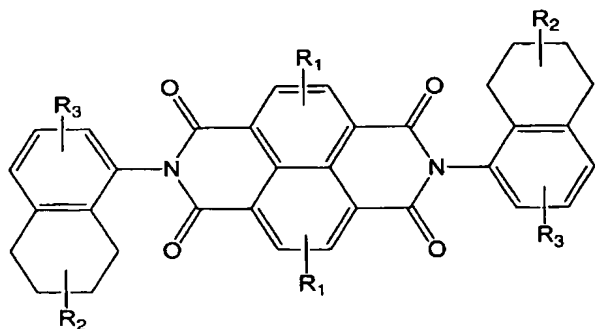
<14> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 전자수송능이 향상된 신규한 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체 화합물을 제공하는 것이다.

<15> 본 발명의 또다른 목적은 유기 용매에 대한 용해도가 우수하고 바인더 수지와와의 상용성이 좋으며 전자수송능이 향상된 신규한 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체 화합물을 전자수송물질로 사용한 전자사진감광체를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

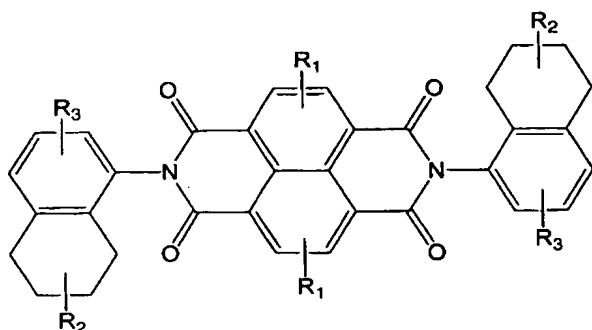
<16> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체는 다음 [화학식 2]로 표현되고,

<17> 【화학식 2】



- <18> 상기 식에 있어서, R_1 , R_2 , 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠 원자; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기; 및 탄소수 7 내지 30의 치환 또는 비치환된 아랄킬기;로 구성된 그룹 중에서 선택된다.
- <19> 상기 치환된 알킬기, 치환된 알콕시기, 및 치환된 아랄킬기는 각각 알킬기, 아릴기, 할로젠 원자 및 알콕시기로 구성된 그룹 중에서 선택된 어느 하나의 치환기로 치환된 것이다.
- <20> 상기 치환된 아릴기는 알킬기, 알콕시기, 니트로기, 및 할로젠 원자로 구성된 그룹 중에서 선택된 어느 하나의 치환기로 치환된 것이다.
- <21> 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 전자사진감광체는,
- <22> 기판 및 상기 기판 상에 형성된 감광층을 포함하고, 상기 감광층은 전하생성물질 및 전하수송물질을 포함하며, 상기 전하수송물질은 전자수송물질인 다음 [화학식 3]으로 표현되는 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체를 함유하며,

<23> 【화학식 3】



- <24> 상기 식에 있어서, R_1 , R_2 , 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠 원자; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소수

6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기; 및 탄소수 7 내지 30의 치환 또는 비치환된 아랄킬기;로 구성된 그룹 중에서 선택된 어느 하나이다.

- <25> 상기 치환된 알킬기, 치환된 알콕시기, 및 치환된 아랄킬기는 각각 알킬기, 아릴기, 할로겐 원자 및 알콕시기로 구성된 그룹 중에서 선택된 어느 하나의 치환기로 치환된 것이다.
- <26> 상기 치환된 아릴기는 알킬기, 알콕시기, 니트로기, 및 할로겐 원자로 구성된 그룹 중에서 선택된 어느 하나의 치환기로 치환된 것이다.
- <27> 상기 전자사진감광체는 상기 화학식의 전자수송물질을 고체 성분 전체에 대해 20중량% 내지 40중량%의 비율로 함유하는 것이 바람직하다.
- <28> 상기 전자사진감광체는 정공수송물질을 더 포함할 수 있다.
- <29> 본 발명의 전자사진감광체의 감광층은 상기 전하생성물질 및 상기 전하수송물질이 바인더 수지에 분산되어 있는 단층 구조이다.
- <30> 또는, 본 발명의 전자사진감광체의 감광층은 상기 전하생성물질을 포함하는 전하생성층 및 상기 전하수송물질을 포함하는 전하수송층의 적층 구조이다.
- <31> 본 발명의 전자사진감광체는 전자수용체를 더 포함할 수 있다.
- <32> 이하, 본 발명을 더 상세하게 설명한다.
- <33> 본 발명에 따른 상기 [화학식 2]로 대표되는 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체는 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실릭 디이미드 구조의 양쪽 질소 원자에 테트라하이드로나프탈렌 구조가 결합되어 있다. 실시예를 참조하여 테트라하이드로나프탈렌기를 포함하는 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체를 합성할 수 있다.

- <34> 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체는 상기 [화학식 2]로 표현되고, 식 중에서 R_1 , R_2 , 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠 원자; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기; 및 탄소수 7 내지 30의 치환 또는 비치환된 아랄킬기;로 구성된 그룹 중에서 선택된다.
- <35> 식 중에서 R_1 , R_2 , 및 R_3 가 알킬기인 경우 탄소수 1 내지 20인 직선형 또는 가지형 알킬기가 가능하다. 특히 탄소수 1 내지 12인 직선형 또는 가지형 알킬기가 더 바람직하다. 가능한 알킬기의 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2차 부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 1,2-디메틸-프로필, 2-에틸-헥실 등이 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <36> 식 중에서 R_1 , R_2 , 및 R_3 가 알콕시기인 경우 탄소수 1 내지 20의 알콕시기가 가능하다. 가능한 알콕시기의 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 프톡시, 펜틸옥시 등이 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <37> 식 중에서 R_1 , R_2 , 및 R_3 가 아릴기인 경우 탄소수 6 내지 30의 아릴기이다. 가능한 아릴기의 예를 들면, 페닐, 톨릴, 비페닐, o-터르페닐(o-terphenyl), 나프틸(naphthyl), 안트릴(anthryl), 페난트릴(phenanthryl) 등이 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <38> 식 중에서 R_1 , R_2 , 및 R_3 가 아랄킬기(aralkyl group)인 경우 탄소수 7 내지 30의 아랄킬기인 것이 가능하다. 본 명세서에서 사용되는 용어 아랄킬기는 페닐, 트릴 등의 방향족 탄화수소기(아릴기)가 알킬기의 탄소에 치환되어 형성된 복합기 $Ar(CH_2)_n$ -의 총칭으로 아릴알킬기

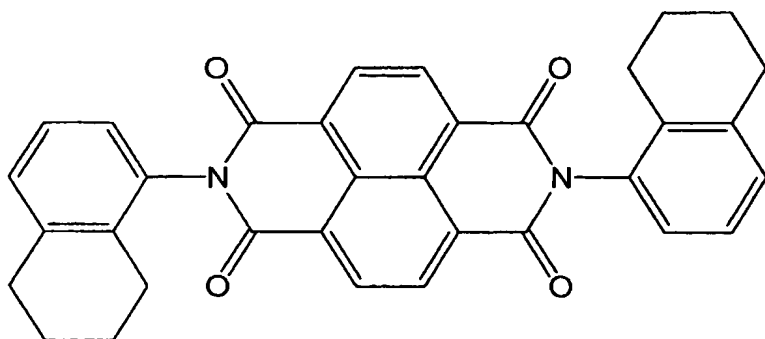
(arylalkyl group)를 축약한 것이다. 가능한 아랄킬기의 예를 들면, 벤질(benzyl, $C_6H_5CH_2-$), 페네틸(phenethyl, $C_6H_5CH_2CH_2-$) 등이 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

<39> 상기 알킬기, 알콕시기, 및 아랄킬기는 각각 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2차 부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 1,2-디메틸-프로필, 2-에틸-헥실 등의 알킬기; 불소, 염소, 브롬, 요오드와 같은 할로젠 원자; 페닐, 톨릴, 비페닐, o-터르페닐, 나프틸, 안트릴, 페난트릴 등과 같은 아릴기; 또는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 프톡시, 펜틸옥시 등과 같은 알콕시기;로 치환된 기를 포함할 수 있으며, 다만 치환 가능한 작용기가 이에 한정되는 것은 아니다.

<40> 상기 아릴기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2차 부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 1,2-디메틸-프로필, 2-에틸-헥실 등의 알킬기; 불소, 염소, 브롬, 요오드와 같은 할로젠 원자; 니트로기; 또는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 프톡시, 펜틸옥시 등과 같은 알콕시기;로 치환된 기를 포함할 수 있으며, 다만 치환 가능한 작용기가 이에 한정되는 것은 아니다.

<41> 상술한 바에 따른 본 발명의 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체의 예를 들면 들면 다음과 같다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니다.

<42> 【화학식 4】

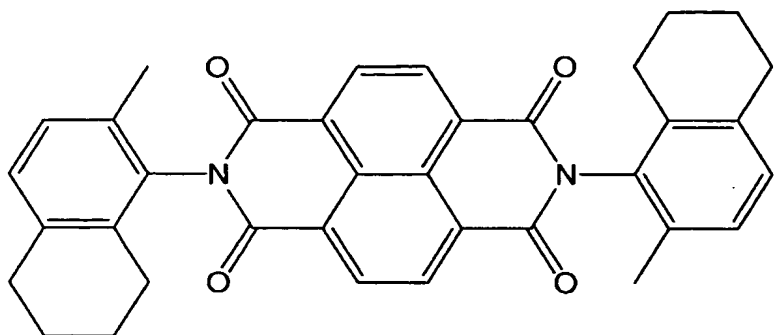




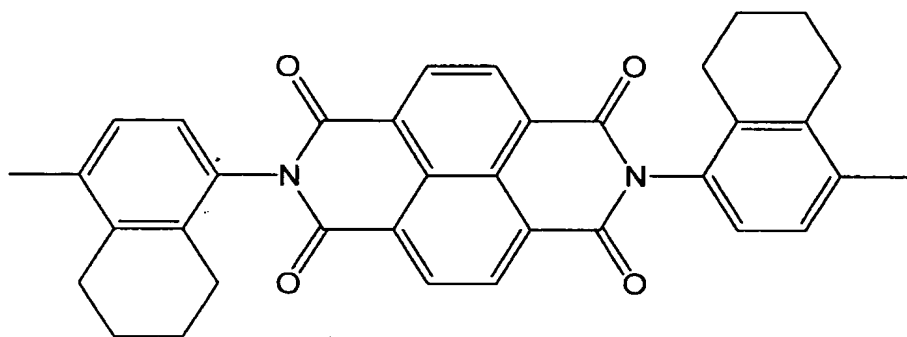
1020030045323

출력 일자: 2003/7/30

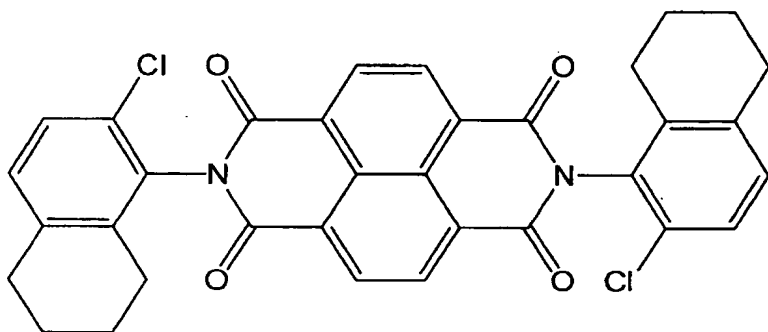
<43> 【화학식 5】



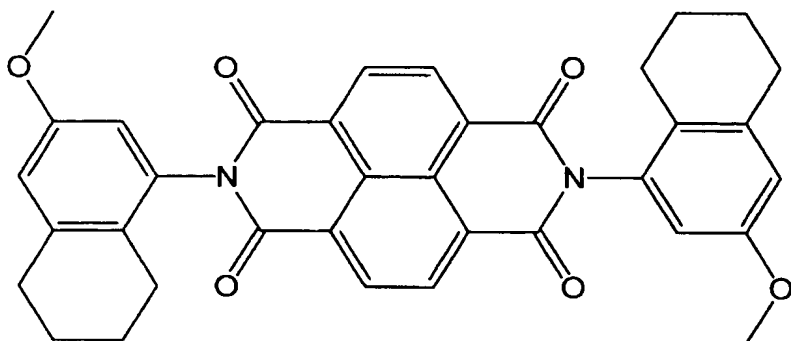
<44> 【화학식 6】



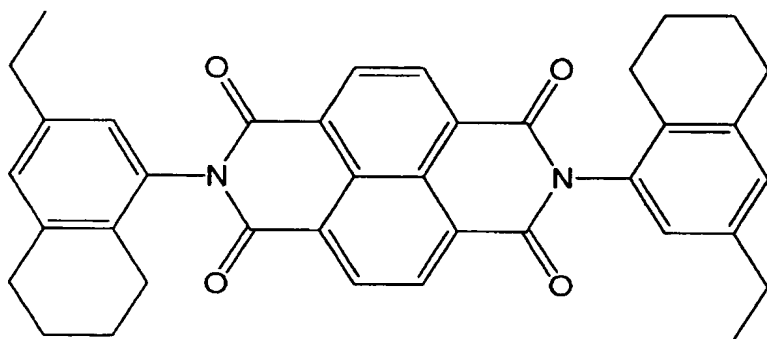
<45> 【화학식 7】



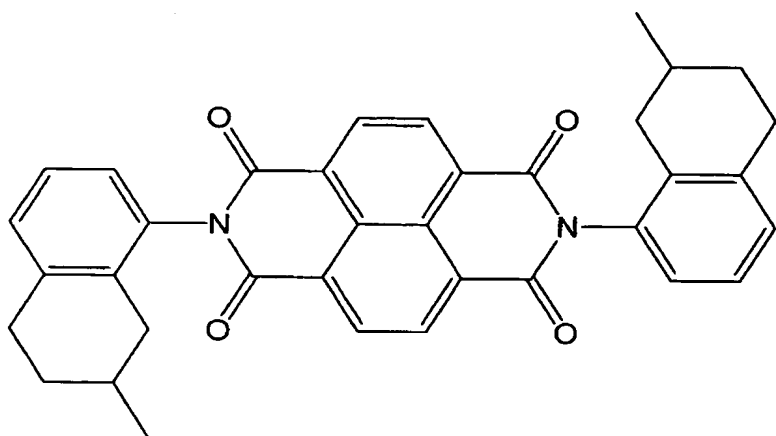
<46> 【화학식 8】



<47> 【화학식 9】



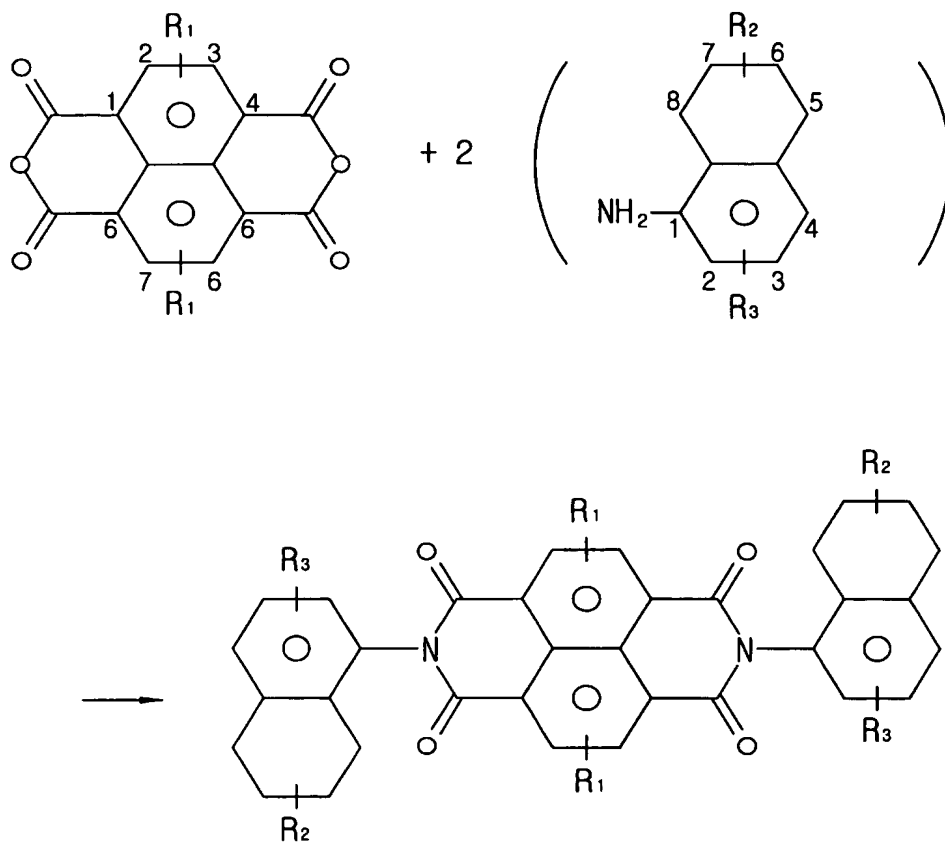
<48> 【화학식 10】



<49> 상기 [화학식 2]의 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체를 합성하기 위하여 아미노-테트라하이드로나프탈렌(amino-tetrahydronaphthalene)을 나프탈렌테트라카르복시디안하이드라이드(naphthalenetetracarboxylic dianhydride)와 반응시킨다.

<50> 본 발명의 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체를 합성하는 대표적인 반응식을 나타내면 다음과 같다.

<51> 【반응식 1】



<52> 상기 [반응식 1]과 같이 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복시디안하이드라이드와 5,6,7,8-테트라하이드로-1-나프틸아민을 반응시켜서 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체를 합성할 수 있다.

<53> 본 발명에 따른 전자사진감광체는 후술하는 실시예를 통해서 제조할 수 있다.

<54> 전자사진감광체는 기판과 그 기판상에 형성된 감광층으로 구성되고, 감광층은 전하생성 물질과 전하수송물질을 포함한다.



- <55> 기판은 도전성을 갖는 물질이어야 한다. 기판으로 사용가능한 물질의 예를 들면, 알루미늄, 구리, 주석, 플래티늄, 금, 은, 바나듐, 몰리브덴, 크롬, 카드뮴, 티타늄, 니켈, 인듐, 스테인레스 스틸 또는 브래스와 같은 금속; 상기 금속이 증착된 또는 적층된 플라스틱 물질; 또는 요오드화 알루미늄, 산화 주석, 산화 인듐으로 코팅된 유리; 등이 가능하며, 특히 알루미늄 기판이 바람직하다.
- <56> 감광층에 포함되는 전하생성물질은 크게 무기 전하생성물질과 유기 전하생성물질로 구분된다. 무기 전하생성물질의 예를 들면, 산화 아연, 산화 납, 및 셀레늄 등이 가능하다. 유기 전하생성물질은 프탈로시아닌계 안료를 포함하는 다양한 유기 안료 물질, 유기-금속 및 고분자 유기 전하생성물질을 포함하는 다양한 용해성 유기 화합물이 있다.
- <57> 유기 전하생성물질의 예를 들면, 아조 안료, 디스아조 안료, 안탄스톤 안료, 프탈로시아닌 안료, 인디고 안료, 스텐 안료, 툴루이딘 안료, 피라졸린 안료, 페닐렌 안료, 퀴나크리돈 안료 등이 있으며, 이를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 특히 프탈로시아닌 안료, 페릴렌 안료 및 비스아조 안료를 사용하는 것이 바람직하다.
- <58> 프탈로시아닌 안료의 예를 들면, 무금속 프탈로시아닌, 알루미늄 프탈로시아닌, 바나듐 프탈로시아닌, 카드뮴 프탈로시아닌, 안티모니 프탈로시아닌, 크롬 프탈로시아닌, 구리 4-프탈로시아닌, 게르마늄 프탈로시아닌, 아연 프탈로시아닌, 클로로알루미늄 프탈로시아닌, 옥소티타닐 프탈로시아닌, 클로로인듐 프탈로시아닌, 클로로갈륨 프탈로시아닌, 마그네슘 프탈로시아닌, 디알킬 프탈로시아닌, 테트라메틸 프탈로시아닌, 및 테트라페닐 프탈로시아닌 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.



- <59> 감광층에 포함되는 전하수송물질은 정공수송물질과 전자수송물질로 크게 구분된다. 본 발명에서 사용되는 전하수송물질은 전자수송물질로서 상술한 바와 같은 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체이다.
- <60> 전하수송물질은 전자수송물질과 함께 정공수송물질을 더 포함할 수 있다. 정공수송물질의 예를 들면, 폴리-N-비닐카르바졸, 페난트렌, N-에틸카르바졸, 2,5-디페닐-1,3,4-옥사디아졸, 2,5-비스-(4-디에틸아미노페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 비스-디디에틸아미노페닐-1,3,6-옥사디아졸, 4,4'-비스(디에틸아미노)-2,2'-디메틸트리페닐메탄, 2,4,5-트리아미노페닐이미다졸, 2,5-비스(4-디에틸아미노페닐)-1,3,4-트라이azol, 1-페닐-3-(4-디에틸아미노스티릴)-5-(4-디에틸아미노페닐)-2-피라졸린, 테트라(m-메틸페닐)메타페닐렌디아민, N,N,N',N'-테트라페닐벤지딘 유도체, N,N'-디페닐-N,N'-디실릴벤지딘 등이 있으며 이에 한정되는 것은 아니다.
- <61> 감광층에 포함되는 상술한 전하생성물질 및 전하수송물질은 바인더 수지에 분산되어 있다. 바인더 수지의 예를 들면, 스티렌-부타디엔 공중합체; 폴리비닐 톨루엔-스티렌 공중합체; 실리콘 수지, 스티렌 알키드 수지, 실리콘-알키드 수지; 소야-알키드(soya-alkyd) 수지; 폴리(비닐 클로라이드); 폴리(비닐리덴 클로라이드); 비닐리덴 클로라이드-아크릴로니트릴 공중합체; 폴리(비닐 아세테이트); 비닐 아세테이트-비닐 클로라이드 공중합체; 폴리(비닐 부티랄) 등과 같은 폴리(비닐 아세탈); 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(n-부틸 케타크릴레이트), 폴리(이소부틸 메타크릴레이트) 등과 같은 폴리아크릴 및 메타크릴릭 에스테르; 폴리스티렌, 질화 폴리스티렌(nitrated polystyrene); 폴리메틸스티렌; 이소부틸렌 폴리머; 폴리[4,4'-(2-노르보르닐리덴)비스페닐렌 아젤레이트-코-테레프탈레이트(60/40)], 및 폴리[에틸렌-코-알킬렌-비스(알킬렌-옥시아릴)-페닐렌디카르복실레이트] 등과 같은 폴리에스테르; 페놀포름알데히드 수지;

케톤 수지; 폴리아미드; 폴리카르보네이트; 폴리티오키아르보네이트; 폴리[에틸렌-코-이소프로필리덴-2,2-비스(에틸렌옥시페닐렌)테레프탈레이트]; 폴리(비닐-m-브로모벤조에이트-코-비닐 아세테이트)와 같은 비닐 할로아릴레이트와 비닐 아세테이트의 공중합체; 염소화 폴리에틸렌과 같은 염소화 폴리올레핀; 및 상술한 바와 등가인 화합물이 있다. 특히 폴리에스테르 및 폴리카보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

<62> 본 발명에 따른 전자사진감광체는 함유된 고체 성분 전체에 대해서 [화학식 3]의 전자수송물질의 20중량% 내지 40중량%의 비율로 함유하는 것이 바람직하다. 그 함량비가 20중량%보다 적으면 전자수송물질의 전자수송능이 떨어지고, 그 함량비가 40중량%보다 커지면 전자수송물질의 용매에 대한 용해도가 떨어지거나 바인더 수지와 상용성이 저해된다.

<63> 상기 [화학식 3]의 전자수송물질을 포함하는 감광층은 단층형 감광층도 가능하고 다층형의 적층구조의 감광층도 가능하다.

<64> 본 발명의 전자사진감광체는 전자수송물질과 함께 전자수용체를 더 포함할 수 있다. 전자수용체의 예를 들면, p-벤조퀴논, 2,6-t-부틸벤조퀴논 등을 포함하는 벤조퀴논계 화합물; 1,4-나프토퀴논, 2-t-부틸-3-벤조일-1,4-나프토퀴논, 2-페닐-3-벤조일-1,4-나프토퀴논 등을 포함하는 나프토퀴논계 화합물; 및 3,5-디메틸-3',5'-디-t-부틸디페노퀴논, 3,5-디메톡시-3',5', 디-t-부틸디페노퀴논, 3,3'-디메틸-5,5'-디-t-부틸디페노퀴논, 3,5'-디메틸-3'5'-디-t-부틸디페노퀴논, 3,5,3',5'-테트라메틸디페노퀴논, 2,6,2',6'-테트라-t-부틸디페노퀴논, 3,5,3',5'-테트라페닐디페노퀴논, 3,5,3',5'-테트라아시클로헥실디페노퀴논 등을 포함하는 디페노퀴논계 화합물;이 있으며 이에 한정되는 것은 아니다.

<65> 전자사진감광체는 기본적으로 전도성 기판 및 그 기판상에 형성된 감광층으로 구성된다. 감광층에 포함되는 층에 따라서 단층형 감광층과 다층형 감광층으로 구분되며 이에 따라 단층

형 전자사진감광체와 다층형 전자사진감광체로 구분된다. 단층형 감광층과 다층형 감광층은 전하생성층과 전하수송층이 구분없이 하나의 층 내에서 그 역할을 수행하는지 또는 역할 구분에 따라서 층이 분리되어 적층으로 구분되어 있는지로 달라진다. 그러나 기본적으로 전도성 기판상에 감광층을 형성하기 위하여 감광층을 적층하는 원리는 동일하게 적용된다.

<66> 기판상에 감광층을 적층하기 위해서는 상술한 바와 같은 전하생성물질과 전하수송물질을 포함하는 코팅용액을 제조하여 기판 상에 코팅함으로써 제조한다. 코팅용액을 제조하기 위해 유기 용매를 사용한다. 사용 가능한 유기 용매의 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 부탄올 등과 같은 알코올; n-헥산, 옥탄 및 사이클로헥산 등과 같은 지방족 탄화수소화합물; 벤젠, 톨루엔, 및 크시렌(xylene) 등과 같은 방향족 탄화수소화합물; 디클로로메탄, 디클로로에탄, 사염화탄소 및 클로로벤젠 등이 같은 할로젠화 탄화수소화합물; 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 및 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등과 같은 에테르; 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 사이클로헥산 등과 같은 케톤 화합물; 에틸 아세테이트 및 메틸 아세테이트 등과 같은 에스테르 화합물; 및 디메틸포름아미드, 디메틸 설펍사이드 등이 있으며 상술한 화합물을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

<67> 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체의 이미드 구조에 아로마틱이 바로 결합하게 되면 벤젠의 평면과 나프탈렌의 평면이 서로 엇갈리게 되므로 입체장애효과(steric hinderance) 때문에 서로 수직에 가까운 각도로 존재하게 된다. 따라서 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체의 분자구조가 한평면에 존재하지 않아서 겹쳐지는 구조가 되기 힘들어 분자끼리의 결정화가 되기 힘들다. 분자 자체의 결정화가 용이하지 않게 되는 반면에 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체와 유기 용매 분자와의 결합이 용이할 수 있다. 따라서 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체의 유기 용매에 대한 용해도가 증가할 수 있다.

<68> 또한, 본 발명의 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체의 테트라하이드로나프탈렌 구조는 벤젠과 지방성 고리 화합물이 결합한 형태로 공간적으로 평면을 이루고 있지 않고 지그재그로 위치해 있다. 지방성 고리 화합물의 경우 3차원적으로 보면 안정한 의자형태, 즉 이성질체 일 경우 trans-형태가 안정하다. 본 발명의 테트라하이드로나프탈렌 구조의 벤젠에 결합된 지방성 고리는 지그재그로 접혀진 구조로 이루어 지고 따라서 안정한 형태가 된다. 지그재그로 접혀진 구조는 비대칭성을 갖고 있고 또한 지방성 고리 화합물의 경우 그 분자 구조가 유연하기 때문에 비대칭성과 유연성으로 인하여 유기 용매 분자와의 결합이 증가될 수 있다. 이러한 지그재그로 접혀진 분자 구조는 chem 3D Ultra 6.0프로그램을 이용하여 예측해 볼 수 있다.

<69> 따라서, 본 발명의 테트라하이드로나프탈렌 구조를 포함하는 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체는 유기 용매에 대한 용해도가 증가하고, 또한 바인더 수지에 대한 상용성이 증가하게 된다.

<70> 이하 본 발명에 따른 실시예 및 그에 따른 본 발명의 효과를 보인다.

<71> {실시예}

<72> [나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체의 합성]

<73> 실시예 1

<74> 상기 [반응식 1]을 참고한다.

<75> 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르복실릭 디안하이드라이드 10.72g(0.04mol)과 디메틸포름아미드(DMF)100ml를 상온에서 교반시킨다. 교반된 용액에 5,6,7,8-테트라하이드로-1-나프틸아민

12.37g(0.084mol)과 DMF 20ml를 혼합한 용액을 천천히 적가한 다음 상온에서 1시간 동안 교반한다. 온도를 올리면서 3시간 동안 환류한 다음 상온에서 냉각한다.

<76> 냉각된 용액에 메탄올 60ml을 첨가하여 침전 시킨 다음 거른다. 걸러진 고체를 클로로포름/에탄올 용매로 재결정한다.

<77> 재결정된 고체를 진공에서 건조하여 얻은 황색 결정 20.0g을 얻었다. 수득율은 95%였다.

<78> [전자사진감광체의 제조]

<79> 실시예 2

<80> 상기 [화학식 4]의 전자수송물질 4.5중량부

<81> 다음의 [화학식 11]을 갖는 α -타입 TiOPC 0.9중량부

<82> 다음의 [화학식 12]을 갖는 정공수송물질 9중량부

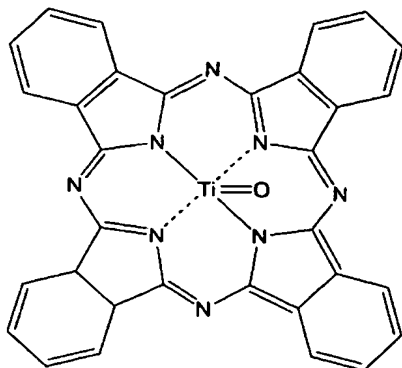
<83> 다음의 [화학식 13]을 갖는 바인더 수지 15.9중량부

<84> 메틸렌 클로라이드 84중량부

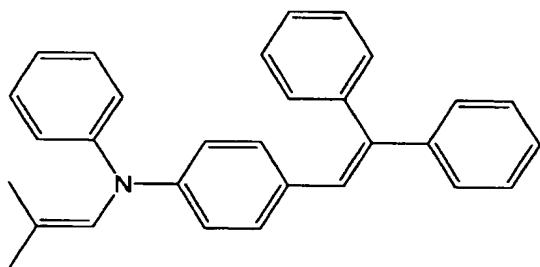
<85> 1,1,2-트리클로에탄 36중량부

<86> 상기 중량비의 성분을 2시간 동안 샌드밀링한 다음 초음파를 이용하여 분산시킨다. 그 다음, 분산된 용액을 알루미늄-PET 쉬트 위에 링코팅으로 코팅하여 110℃에서 1시간 동안 건조한다. 이렇게 하여 약 12 μ m 두께의 전자사진감광체를 제조하였다.

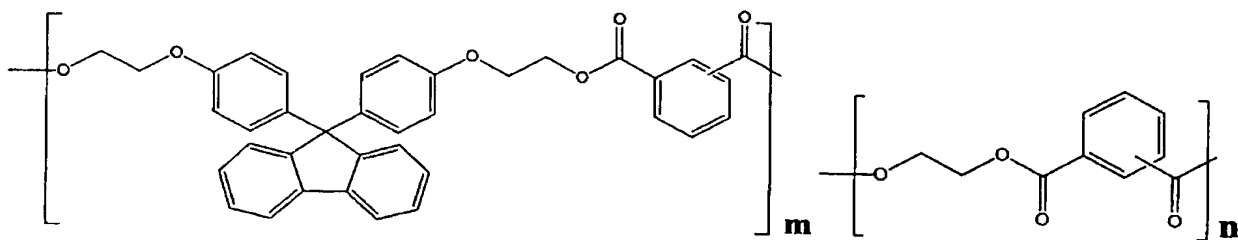
<87> 【화학식 11】



<88> 【화학식 12】



<89> 【화학식 13】

<90> 실시예 3

- | | | |
|------|------------------------------------|---------|
| <91> | 상기 [화학식 4]의 전자수송물질 | 4.05중량부 |
| <92> | 상기 [화학식 11]을 갖는 α -타입 TiOPC | 0.9중량부 |
| <93> | 상기 [화학식 12]을 갖는 정공수송물질 | 9중량부 |

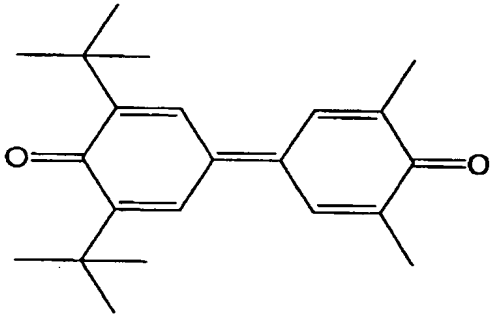


1220030045323

출력 일자: 2003/7/30

- <94> 상기 [화학식 13]을 갖는 바인더 수지 15.9중량부
- <95> 메틸렌 클로라이드 84중량부
- <96> 1,1,2-트리클로에탄 36중량부
- <97> 다음의 [화학식 14]를 갖는 전자수용체 0.45중량부
- <98> 상기 중량비의 성분을 2시간 동안 샌드밀링한 다음 초음파를 이용하여 분산시킨다. 그 다음, 분산된 용액을 알루미늄-PET 쉬트 위에 링코팅으로 코팅하여 110℃에서 1시간 동안 건조하여 전자사진감광체를 제조하였다.

<99> 【화학식 14】



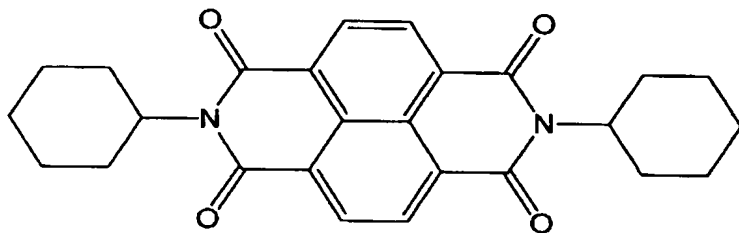
<100> 비교예 1

- <101> 다음의 [화학식 15]를 갖는 전자수송물질 4.5중량부
- <102> 상기 [화학식 11]을 갖는 α-타입 TiO₂PC 0.9중량부
- <103> 상기 [화학식 12]을 갖는 정공수송물질 9중량부
- <104> 상기 [화학식 13]을 갖는 바인더 수지 15.9중량부
- <105> 메틸렌 클로라이드 84중량부
- <106> 1,1,2-트리클로에탄 36중량부



<107> 상기 중량비의 성분을 2시간 동안 샌드밀링한 다음 초음파를 이용하여 분산시킨다. 그 다음, 분산된 용액을 알루미늄-PET 쉬트 위에 링코팅으로 코팅하여 110℃에서 1시간 동안 건조하여 전자사진감광체를 제조하였다.

<108> 【화학식 15】



<109> 비교예 2

<110> 상기 [화학식 15]를 갖는 전자수송물질 4.05중량부

<111> 상기 [화학식 11]을 갖는 α-타입 TiOPC 0.9중량부

<112> 상기 [화학식 12]을 갖는 정공수송물질 9중량부

<113> 상기 [화학식 13]을 갖는 바인더 수지 15.9중량부

<114> 메틸렌 클로라이드 84중량부

<115> 1,1,2-트리클로에탄 36중량부

<116> 상기 [화학식 14]를 갖는 전자수용체 0.45중량부

<117> 상기 중량비의 성분을 2시간 동안 샌드밀링한 다음 초음파를 이용하여 분산시킨다. 그 다음, 분산된 용액을 알루미늄-PET 쉬트 위에 링코팅으로 코팅하여 110℃에서 1시간 동안 건조하여 전자사진감광체를 제조하였다.

<118> 비교예 3

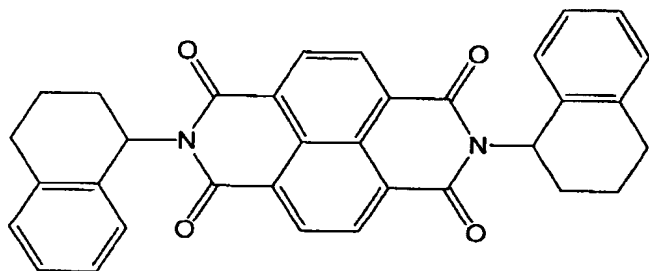


1020030045323

출력 일자: 2003/7/30

- <119> 다음의 [화학식 16]를 갖는 전자수송물질 4.5중량부
- <120> 상기 [화학식 11]을 갖는 α -타입 TiOPC 0.9중량부
- <121> 상기 [화학식 12]을 갖는 정공수송물질 9중량부
- <122> 상기 [화학식 13]을 갖는 바인더 수지 15.9중량부
- <123> 메틸렌 클로라이드 84중량부
- <124> 1,1,2-트리클로에탄 36중량부
- <125> 상기 중량비의 성분을 2시간 동안 샌드밀링한 다음 초음파를 이용하여 분산시킨다. 그 다음, 분산된 용액을 알루미늄-PET 쉬트 위에 링코팅으로 코팅하여 110℃에서 1시간 동안 건조하여 전자사진감광체를 제조하였다.

<126> 【화학식 16】



<127> 비교예 4

- <128> 상기 [화학식 16]를 갖는 전자수송물질 4.05중량부
- <129> 상기 [화학식 11]을 갖는 α -타입 TiOPC 0.9중량부
- <130> 상기 [화학식 12]을 갖는 정공수송물질 9중량부
- <131> 상기 [화학식 13]을 갖는 바인더 수지 15.9중량부
- <132> 메틸렌 클로라이드 84중량부

- <133> 1,1,2-트리클로에탄 36중량부
- <134> 상기 [화학식 14]를 갖는 전자수용체 0.45중량부
- <135> 상기 중량비의 성분을 2시간 동안 샌드밀링한 다음 초음파를 이용하여 분산시킨다. 그 다음, 분산된 용액을 알루미늄-PET 쉬트 위에 링코팅으로 코팅하여 110℃에서 1시간 동안 건조하여 전자사진감광체를 제조하였다.

<136> 비교예 5

- <137> 상기 [화학식 11]을 갖는 α -타입 TiOPC 0.9중량부
- <138> 상기 [화학식 12]을 갖는 정공수송물질 13.5중량부
- <139> 상기 [화학식 13]을 갖는 바인더 수지 15.9중량부
- <140> 메틸렌 클로라이드 84중량부
- <141> 1,1,2-트리클로에탄 36중량부
- <142> 상기 중량비의 성분을 2시간 동안 샌드밀링한 다음 초음파를 이용하여 분산시킨다. 그 다음, 분산된 용액을 알루미늄-PET 쉬트 위에 링코팅으로 코팅하여 110℃에서 1시간 동안 건조하여 전자사진감광체를 제조하였다.

<143> 비교예 6

- <144> 상기 [화학식 11]을 갖는 α -타입 TiOPC 0.9중량부
- <145> 상기 [화학식 12]을 갖는 정공수송물질 13.05중량부
- <146> 상기 [화학식 13]을 갖는 바인더 수지 15.9중량부
- <147> 메틸렌 클로라이드 84중량부
- <148> 1,1,2-트리클로에탄 36중량부

<149> 상기 [화학식 14]를 갖는 전자수용체

0.45중량부

<150> 상기 중량비의 성분을 2시간 동안 샌드밀링한 다음 초음파를 이용하여 분산시킨다. 그 다음, 분산된 용액을 알루미늄-PET 쉬트 위에 링코팅으로 코팅하여 110℃에서 1시간 동안 건조하여 전자사진감광체를 제조하였다.

<151> {평가}

<152> 상기 실시예 2 내지 비교예 6에 의해 제조된 전자사진감광체의 전위를 다음의 [표 1]에 나타냈다.

<153> 【표 1】

	V_0	V_d	V_0 100	V_d 100
실시예 2	470	91	470	92
실시예 3	487	91	489	94
비교예 1	477	107	415	97
비교예 2	481	105	438	100
비교예 3	444	101	397	93
비교예 4	490	96	452	92
비교예 5	485	112	440	104
비교예 6	494	113	448	102

<154> 상기 표에서 V_0 는 초기 대전전위, V_d 는 초기 노광전위, V_0 100은 100사이클 후의 대전전위, 및 V_d 100은 100사이클 후의 노광전위를 나타낸다.

<155> [표 1]에서 알 수 있듯이, 실시예 2 및 실시예 3는 비교예 1 내지 비교예 6과 비교할 때 초기 노광전위가 낮음을 알 수 있다. 따라서 노광시에 필요한 전력량이 작아져서 효율적이다.

<156> 또한 실시예 2 및 실시예 3은 100사이클 후의 대전전위 및 노광전위가 초기 대전전위 및 노광전위와 비교하여 크게 달라지는 바 없이 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다. 그러나 비교



예 1 내지 6의 경우에는 100사이클 후의 대전전위 및 노광전위가 초기 대전전위 및 노광전위와 비교하여 현저히 저하됨을 알 수 있다.

<157> 따라서, 본 발명에 따른 전자수송물질을 포함하는 전자사진감광체의 경우 전자수송능이 뛰어나고 그 전자수송능이 장기간 유지됨을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<158> 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명에 의하면, 유기 용매에 대한 용해도가 증가되고 바인더 수지와와의 상용성도 우수한 새로운 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체를 제공하여 전자수송능이 우수한 전자사진감광체를 제공할 수 있는 효과가 있다.

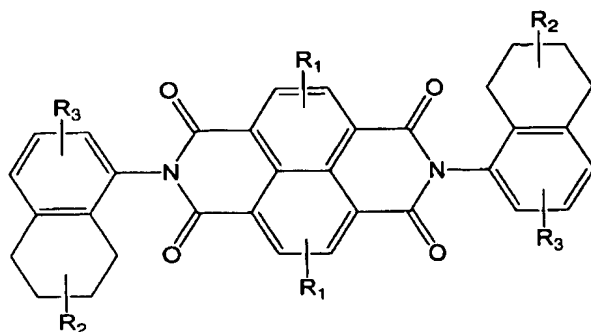
<159> 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대해서 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.



【특허청구범위】

【청구항 1】

다음 화학식으로 표현되고,



상기 식에 있어서, R_1 , R_2 , 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠 원자; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기; 및 탄소수 7 내지 30의 치환 또는 비치환된 아랄킬기; 로 구성된 그룹 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 치환된 알킬기, 치환된 알콕시기, 및 치환된 아랄킬기는 각각 알킬기, 아릴기, 할로젠 원자 및 알콕시기로 구성된 그룹 중에서 선택된 어느 하나의 치환기로 치환된 것을 특징으로 하는 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,



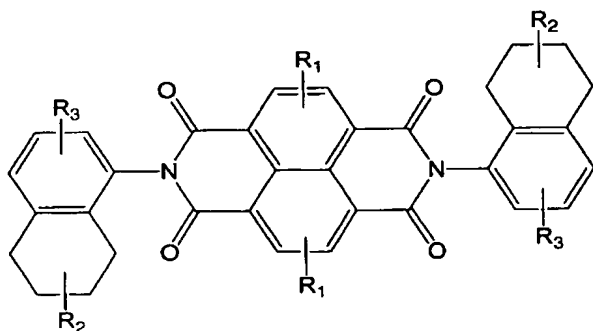
상기 치환된 아릴기는 알킬기, 알콕시기, 니트로기 및 할로젠 원자로 구성된 그룹 중에서 선택된 어느 하나의 치환기로 치환된 것을 특징으로 하는 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체.

【청구항 4】

기판 및 상기 기판 상에 형성된 감광층을 포함하고,

상기 감광층은 전하생성물질 및 전하수송물질을 포함하며,

상기 전하수송물질은 전자수송물질이고, 상기 전자수송물질은 다음 화학식으로 표현되는 나프탈렌테트라카르복시디이미드 유도체를 함유하며,



상기 식에 있어서, R₁, R₂, 및 R₃는 각각 독립적으로 수소; 할로젠 원자; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기; 및 탄소수 7 내지 30의 치환 또는 비치환된 아랄킬기; 로 구성된 그룹 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

【청구항 5】

제 4항에 있어서,



상기 치환된 알킬기, 치환된 알콕시기, 및 치환된 아랄킬기는 각각 알킬기, 아릴기, 할로젠 원자 및 알콕시기로 구성된 그룹 중에서 선택된 어느 하나의 치환기로 치환된 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

【청구항 6】

제 4항에 있어서,

상기 치환된 아릴기는 알킬기, 알콕시기, 니트로기, 및 할로젠 원자로 구성된 그룹 중에서 선택된 어느 하나의 치환기로 치환된 것을 특징으로 하는 전자사진 감광체.

【청구항 7】

제 4항에 있어서,

상기 전자사진감광체가 고체 성분 전체에 대해 상기 화학식의 전자수송물질을 20중량% 내지 40중량%의 비율로 함유하는 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

【청구항 8】

제 4항에 있어서,

상기 전자사진감광체가 정공수송물질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자사진감광체

【청구항 9】

제 4항에 있어서,

상기 감광층은 상기 전하생성물질 및 상기 전하수송물질이 바인더 수지에 분산되어 있는 단층 구조인 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

【청구항 10】

제 4항에 있어서,

상기 감광층은 상기 전하생성물질을 포함하하는 전하생성층 및 상기 전하수송물질을 포함하는 전하수송층의 적층 구조인 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

【청구항 11】

제 4항에 있어서,

상기 전자사진감광체가 전자수용체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.